

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-187851

(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-389275

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 21.12.2001

(72)Inventor : HATANAKA TATSUYA

MURATA HAJIME

NORITAKE TATSUO

ASAOKA MASAHIKO

MORIMOTO TOMO

(54) SOLID POLYMER FUEL CELL, FUEL ELECTRODE CATALYST THEREFOR, AND POWER GENERATING METHOD USING THE SOLID POLYMER FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer fuel cell, of which the catalyst of a fuel rod is unlikely to be contaminated by a carbon monoxide for less degradation in cell performance, even if the fuel electrode is supplied with a fuel gas containing carbon monoxide.

SOLUTION: The solid polymer fuel cell comprises a fuel electrode, which comprises a fuel electrode catalyst that ionizes hydrogen in a fuel gas, which is to become a fuel, being supplied, an oxygen electrode to which an oxidizer gas is supplied, and a polymer electrolyte film sandwiched between the fuel electrode and the oxygen electrode. A gas, containing oxygen, is supplied as the fuel gas. Related to the fuel electrode catalyst, the catalyst particles containing platinum and ruthenium are carried by a conductive carrier.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel electrode which has the fuel electrode catalyst which the fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and ionizes the hydrogen in this fuel gas, It is the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film fastened between the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, and this fuel electrode and an oxygen pole. It is the polymer electrolyte fuel cell which the gas which contains oxygen as said fuel gas is supplied, and is characterized by the catalyst particle in which said fuel electrode catalyst contains platinum and a ruthenium being supported by conductive support.

[Claim 2] The polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 with which that with which oxygen was mixed by the reformed gas which reformed the raw material containing carbon as said fuel gas, and was obtained is supplied.

[Claim 3] The polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 or 2 with which the gas not more than 1vol% is supplied for an oxygen density as said fuel gas.

[Claim 4] Said catalyst particle is a polymer electrolyte fuel cell according to claim 1 to 3 which is a thing containing a platinum alloy particle and a ruthenium particle.

[Claim 5] Said platinum alloy particle is a polymer electrolyte fuel cell according to claim 4 which is a platinum-ruthenium alloy particle.

[Claim 6] The fuel electrode with which the fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, Have the polyelectrolyte film fastened between this fuel electrode and the oxygen pole, and it is used for the polymer electrolyte fuel cell with which the gas which contains oxygen as said fuel gas is supplied. The fuel electrode catalyst for polymer electrolyte fuel cells which is a fuel electrode catalyst which ionizes the hydrogen in said fuel gas, and is characterized by conductive support coming to support the catalyst particle containing platinum and a ruthenium.

[Claim 7] The fuel electrode which has the fuel electrode catalyst which the fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and ionizes the hydrogen in this fuel gas, It is the generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film fastened between the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, and this fuel electrode and an oxygen pole. The generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell characterized by supplying the gas by which the catalyst particle which contains platinum and a ruthenium as said fuel electrode catalyst contains oxygen as said fuel gas using what was supported by conductive support.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polymer electrolyte fuel cell which used the poly membrane as an electrolyte, the fuel electrode catalyst used as a catalyst of the fuel electrode, and the generation-of-electrical-energy approach using a polymer electrolyte fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell which generates the electrical and electric equipment according to the electrochemical reaction of gas has high generating efficiency, and since the gas discharged is clean and there is very little effect to an environment, various applications, such as an object for a generation of electrical energy and a power source for automobiles of low pollution, are expected in recent years. A fuel cell can be classified according to the electrolyte, for example, the phosphoric acid fuel cell, the fused carbonate fuel cell, the solid acid ghost mold fuel cell, the polymer electrolyte fuel cell, etc. are known.

[0003] Especially, since a polymer electrolyte fuel cell can be operated at about 80-degree C low temperature, handling is comparatively easy as compared with the fuel cell of other classes and power density is very large, the use is expected. A polymer electrolyte fuel cell carries out the laminating of a majority of this cel by making into a generation-of-electrical-energy unit the cel which usually prepared the electrode of a pair in both sides of the polyelectrolyte film which is a poly membrane with proton conductivity, and is constituted. And if the gas which contained hydrogen as a fuel is supplied to an electrode (fuel electrode), hydrogen will ionize according to the catalyst of a fuel electrode, and it will become a hydrogen ion. At this time, the emitted electron flows into the oxygen pole which is another electrode through an external circuit. On the other hand, a hydrogen ion reaches to an oxygen pole through the polyelectrolyte film, reacts with the electron from the oxygen and the external circuit in the oxidant gas supplied to the oxygen pole, and produces water. Electromotive force arises according to the electrochemical reaction in such an electrode.

[0004] Many things which made conductive support, such as carbon, support noble metals, such as platinum, are used for the catalyst for advancing the above-mentioned electrochemical reaction in each electrode of a fuel electrode and an oxygen pole. Moreover, the hydrogen gas which reformed methane, a methanol, a gasoline, etc. and was obtained is used for the fuel gas supplied to a fuel electrode. Although it mainly carries out and hydrogen, a carbon dioxide, etc. are obtained when these original fuels containing carbon are reformed, the carbon monoxide of a minute amount is also generated. A carbon monoxide can be decreased even to the low concentration of 10 ppm or less at the time of stationary actuation of a cell, if the water gas shift reaction after a reforming reaction etc. is performed on the optimal conditions. However, it is difficult to perform sufficient control at the time of fluctuation of the reformed gas flow rate corresponding to output fluctuation of a cell, and the present condition is that mixing of the carbon monoxide of the concentration which is about 100 ppm is not avoided. Since the carbon monoxide in fuel gas serves as catalyst poison of the above-mentioned catalyst in a fuel electrode, it poses a problem. That is, when poisoning of the platinum used as a catalyst of a fuel electrode is carried out and it deteriorates with the carbon monoxide in fuel gas, the cell engine performance will fall. In order to solve the problem of the catalyst poisoning by this carbon monoxide, various attempts, such as reduction of the carbon monoxide concentration in fuel gas and development of a catalyst by which poisoning cannot be carried out easily, are made.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a series of manufacture processes of reforming the above-mentioned Hara fuel containing carbon, and manufacturing fuel gas, the process of reducing the carbon monoxide concentration in fuel gas further itself is not it not only becomes complicated, but needed [ of a quantity of gas flow, reaction temperature, etc. / advanced ], and realistic. On the other hand, that with which the catalyst particle which alloyed platinum, a ruthenium, molybdenum, a tungsten, etc. was supported by conductive support is proposed as a catalyst by which poisoning cannot be easily carried out to a carbon monoxide. However, even if it is these alloyed catalysts, poisoning by the carbon monoxide is not avoided, and the carbon monoxide poisoning resistance cannot be satisfied.

[0006] Even if this invention is made in view of such the actual condition and the fuel gas whose carbon monoxide concentration is about 100 ppm is used for it, it makes it a technical problem for poisoning of the catalyst to be hard to be carried out, consequently for cell performance degradation to offer a small polymer electrolyte fuel cell. Moreover, it is the fuel electrode catalyst which can realize such a polymer electrolyte fuel cell, and the generation-of-electrical-energy approach using a polymer electrolyte fuel cell, and let it be a technical problem to control catalyst poisoning and to offer the small generation-of-electrical-energy approach of cell performance degradation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The fuel electrode which has the fuel electrode catalyst which the fuel gas containing the hydrogen from which the polymer electrolyte fuel cell of this invention serves as a fuel is supplied, and ionizes the hydrogen in this fuel gas, It is the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film fastened between the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, and this fuel electrode and an oxygen pole. The gas which contains oxygen as said fuel gas is supplied, and said fuel electrode catalyst is characterized by the catalyst particle containing platinum and a ruthenium being supported by conductive support.

[0008] That is, that with which the catalyst particle which the fuel gas containing the oxygen other than hydrogen is supplied to a fuel electrode, and contains platinum and a ruthenium as a fuel electrode catalyst was supported by conductive support is used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention. The platinum in the catalyst particle which constitutes a fuel electrode catalyst plays a role of an original catalyst of ionizing hydrogen. On the other hand, the ruthenium in a catalyst particle plays a role of the so-called carbon monoxide oxidation catalyst which oxidizes and removes the carbon monoxide which stuck to the above-mentioned platinum front face as a harmless carbon dioxide. That is, since the ruthenium is contained in the catalyst particle, even if it is the case where the fuel gas containing a carbon monoxide is supplied, the carbon monoxide which stuck to platinum is removed and degradation of a catalyst is controlled. Moreover, the carbon monoxide which stuck to platinum oxidizes and is removed by existence of oxygen. And the oxidation of Norikazu carbon monoxide when based on a ruthenium is activated more under existence of oxygen. Therefore, if oxygen exists in a fuel electrode, poisoning of platinum will be controlled more. In the polymer electrolyte fuel cell of this invention, in order to use the gas which contains oxygen as fuel gas, by using the oxygen, oxidation reaction of the carbon monoxide by the ruthenium is activated, and the carbon monoxide which stuck to the platinum front face is removed more effectively. That is, the oxygen in fuel gas plays the role which promotes oxidation of the carbon monoxide by the ruthenium more. Thus, since poisoning of the platinum whose polymer electrolyte fuel cell of this invention is a catalyst is hard to be carried out to a carbon monoxide, there is little degradation of a catalyst and it serves as a small polymer electrolyte fuel cell of cell performance degradation.

[0009] Moreover, the fuel electrode catalyst for polymer electrolyte fuel cells of this invention The fuel electrode with which the fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, Have the polyelectrolyte film fastened between this fuel electrode and the oxygen pole, and it is used for the polymer electrolyte fuel cell with which the gas which contains oxygen as said fuel gas is supplied. Conductive support comes to support the catalyst particle which is the fuel electrode catalyst which ionizes the hydrogen in said fuel gas, and contains platinum and a ruthenium. Since the fuel electrode catalyst of this invention is what contains in a catalyst particle the ruthenium which has the carbon monoxide oxidation as mentioned above, it turns into a catalyst with high carbon monoxide poisoning resistance with little poisoning of the platinum by the carbon monoxide. And by using it as a catalyst of the fuel electrode of the polymer electrolyte fuel cell with which the gas which contains the oxygen other than hydrogen as fuel gas is supplied, the oxygen supplied is used effective in oxidation reaction of the carbon monoxide by the above-mentioned ruthenium, and poisoning of platinum is controlled more. Thus, there is little catalyst de-activation by the carbon monoxide, and the fuel electrode catalyst of this invention can realize the small cell of cell performance degradation as a result.

[0010] Furthermore, the generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell of this invention The fuel electrode which has the fuel electrode catalyst which the fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and ionizes the hydrogen in this fuel gas, It is the generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell equipped with the polyelectrolyte film fastened between the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, and this fuel electrode and an oxygen pole. The catalyst particle which contains platinum and a ruthenium as said fuel electrode catalyst is characterized by supplying the gas which contains oxygen as said fuel gas using what was supported by conductive support. That is, even if it is the case where the fuel gas containing a carbon monoxide is supplied, poisoning of the platinum which is a hydrogen ion-ized catalyst is hard to be carried out by using what contained the ruthenium which has the carbon monoxide oxidation as a fuel electrode catalyst. Therefore, the catalytic activity of a fuel electrode cannot deteriorate easily and the generation-of-electrical-energy approach of this invention turns into the small generation-of-electrical-energy approach of the voltage drop at the time of cell actuation. Furthermore, in order that the generation-of-electrical-energy approach of this invention may supply the gas which contains oxygen

as fuel gas in addition to hydrogen to a fuel electrode, it can be used effectively in oxidation reaction of Norikazu carbon monoxide when depending oxygen on a ruthenium, and turns into the generation-of-electrical-energy approach which can control degradation of a fuel electrode catalyst more.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, the operation gestalt of the generation-of-electrical-energy approach of the fuel electrode catalyst and polymer electrolyte fuel cell which are used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention and it is explained, respectively. In addition, the fuel electrode catalyst of this invention is collectively explained, while explaining the configuration of a polymer electrolyte fuel cell.

[0012] <Polymer electrolyte fuel cell> The fuel gas containing the hydrogen used as a fuel is supplied, and the polymer electrolyte fuel cell of this invention is equipped with the polyelectrolyte film fastened between the fuel electrode which has the fuel electrode catalyst which ionizes the hydrogen in this fuel gas, the oxygen pole to which oxidant gas is supplied, and this fuel electrode and an oxygen pole. That is, the polymer electrolyte fuel cell of this invention follows the configuration of the polymer electrolyte fuel cell generally known in that it has a fuel electrode and an oxygen pole, and the polyelectrolyte film. Usually, a polymer electrolyte fuel cell makes the cell which sandwiched with the separator the electrode-electrolyte zygote which joined the fuel electrode and the oxygen pole to both the front faces of an electrolyte membrane a generation-of-electrical-energy unit, carries out the laminating of a majority of the cell, and is constituted. The polymer electrolyte fuel cell of this operation gestalt should just also follow the general configuration. Moreover, what is necessary is not to limit the production approach of an electrode-electrolyte zygote especially, either and just to already produce it by the well-known approach. For example, a fuel electrode and an oxygen pole can consist of two-layer [ of the catalyst bed which consists of each catalyst and electrolyte, and the diffusion layer which consists of a porous material which can diffuse gas ]. In this case, what is necessary is just to form a catalyst bed as follows. First, it distributes in the liquid containing the macromolecule which is an electrolyte about the catalyst of each electrode, respectively, and the dispersion liquid are applied to the front face of a base material, it dries, and a catalyst bed is formed in a base material front face. Subsequently, sticking by pressure etc. carries out the catalyst bed and electrolyte membrane which were formed in the base material, and only a base material is exfoliated after that. Thus, what is necessary is to form a diffusion layer in the front face of each formed catalyst bed because sticking by pressure etc. carries out a carbon cross etc., and just to consider as an electrode-electrolyte zygote.

[0013] The catalyst of a fuel electrode ionizes the hydrogen in the fuel gas supplied, plays the role used as a hydrogen ion, and describes it in detail later about this fuel electrode catalyst. Moreover, the catalyst of an oxygen pole returns the oxygen in the oxidizing agent gas supplied, and plays a hydrogen ion and the role made to react, and the thing which made conductive support, such as carbon, support platinum should just be used for it. An electrolyte membrane will not be limited especially if it is a poly membrane with hydrogen ion conductivity. For example, hydrocarbon system electrolyte membranes, such as all fluorine system sulfonic-acid film, all fluorine system phosphonic acid film, all fluorine system carboxylic-acid film, and fluorine-containing hydrocarbon system graft film, total hydrocarbon system graft film, all aromatic series film, etc. can be used. When endurance etc. is especially taken into consideration, it is desirable to use all fluorine system electrolyte membranes. Since it says that the engine performance as an electrolyte membrane is high especially, it is desirable to use all fluorine system sulfonic-acid film. As an example of all fluorine system sulfonic-acid film, the copolymer film of the perfluoro vinyl ether and tetrafluoroethylene which are known for the trade name of "Nafion" (a trademark, Du Pont make) and which have a sulfonic group is mentioned. Moreover, what is necessary is for the current collection engine performance to be high to a separator, and just to usually use stable precise graphite etc. for it also under an oxidation steam ambient atmosphere.

[0014] In the polymer electrolyte fuel cell of this invention, the fuel gas which contains oxygen in a fuel electrode is supplied. Usually, although fuel gas contains the hydrogen used as a fuel, in addition to the hydrogen, the fuel gas supplied to the polymer electrolyte fuel cell of this invention also contains oxygen. The reformed gas which reformed the original fuel containing carbon and was obtained is used for fuel gas in many cases, and it becomes the mode to which that with which oxygen was mixed by the reformed gas which reformed the raw material containing carbon as fuel gas in this case, and was obtained is supplied. In the case of this mode (for example, the thing which mixed oxygen in the exterior of a cell to reformed gas), it can be made into fuel gas. Moreover, in the production process of a series of hydrogen, such as reforming of a original fuel, oxygen is superfluously supplied at CO selective oxidation process of reducing the concentration of a carbon monoxide, and it is good also considering the reformed gas containing the unreacted oxygen as fuel gas. Furthermore, it is good also considering the thing to which the oxygen in the oxidant gas supplied to the oxygen pole penetrated the polyelectrolyte film and which the so-called cross leak oxygen and reformed gas mixed as fuel gas. In addition, it becomes the mode which reformed gas and oxygen mix in the interior of a fuel electrode, i.e., a cell, in this case.

[0015] When making into fuel gas what mixed oxygen to reformed gas in the exterior of a cell, oxyecioia supply

equipment can be formed and carried out in the middle of the feed hopper of the fuel gas in a cell, or the passage of fuel gas. What is necessary is not to limit especially oxygen supply equipment and just to constitute it including the oxygen supply section which sends the gas which contained oxygen, such as air, and the piping section used as the passage of the supplied gas. In this case, the gas containing the oxygen supplied from the oxygen supply section is introduced in the middle of the feed hopper of fuel gas, or the passage of fuel gas through piping, and is mixed with reformed gas. And the mixed gas is supplied to a cell as fuel gas.

[0016] Especially the oxygen density in fuel gas is not limited, and should just choose suitably the concentration which can oxidize a carbon monoxide effectively. However, when an oxygen density is high, it will react with the hydrogen in fuel gas, and the hydrogen of a considerable amount will be consumed. In order that the hydrogen which participates in the electrochemical reaction which produces the electromotive force of a cell by this may decrease, there is a possibility that generating efficiency may fall. Moreover, a lot of existence of oxygen causes generation of heat by the reaction with hydrogen etc., and causes degradation of an electrolyte membrane. As for the oxygen density in [ such a viewpoint to ] fuel gas, considering as less than [ 1vol% ] is desirable. 0. It is more suitable if it is less than [ 2vol% ].

[0017] The fuel electrode in the polymer electrolyte fuel cell of this invention has the fuel electrode catalyst which ionizes the hydrogen in fuel gas, and the catalyst particle in which the fuel electrode catalyst contains platinum and a ruthenium is supported by conductive support. Hereafter, although this fuel electrode catalyst is explained, the following operation gestalten also turn into an operation gestalt of the fuel electrode catalyst of this invention. If the catalyst particle which constitutes a fuel electrode catalyst contains platinum and a ruthenium, especially the gestalt will not be limited. For example, the mode which consists of a platinum particle, a ruthenium particle, or a ruthenium compound particle, and the mode which consists of a platinum-ruthenium alloy particle which alloyed platinum and a ruthenium are employable. Moreover, the mode which consists of platinum and a particle which contains an alloy and a metal ruthenium with a less noble metal from it, and the mode which consists of platinum, a platinum alloy particle which alloyed the less noble metal from it, and a ruthenium particle are employable. It is desirable to make a catalyst particle into the mode containing a platinum alloy particle and a ruthenium particle from a viewpoint that the operation which oxidizes a carbon monoxide is high and poisoning of platinum can be controlled more effectively especially. In this case, a ruthenium may be in the condition of compounds, such as an oxide and a hydroxide, at the time of cell production that the ruthenium particle which constitutes a catalyst particle should just serve as a metal simple substance at the time of cell actuation. It is thought that these ruthenium compounds serve as a metal simple substance by the hydrogen in fuel gas at the time of cell actuation.

[0018] Moreover, in the above-mentioned mode, platinum and especially the less noble metal to alloy are not limited, and should just use at least one or more sorts chosen from Ru, Fe, Mn, Co, nickel, and Cr. Since the operation which oxidizes a carbon monoxide especially is high, a ruthenium (Ru) and the mode to alloy are suitable. in this case, the above -- desirable voice -- the catalyst particle which can be set like contains a platinum-ruthenium alloy particle and a ruthenium particle. In addition, although especially the content rate of other metals other than the platinum in a platinum alloy is not limited, it is desirable that it is 10% or more at the time of making the sum total of the atomic number of platinum and other metals into 100%. It is because there is little effectiveness, such as improvement in carbon monoxide poisoning resistance according that the percentage of other metals is less than 10% to alloying. When the above-mentioned effectiveness by alloying is especially taken into consideration, it is desirable that it is 30% or more. On the other hand, when the content rate of other metals in a platinum alloy exceeds 50%, the amount of metals which does not dissolve to platinum will increase. Although explained in detail later, other metals not dissolving will be contained in a catalyst particle in the condition of a metal simple substance or a metallic oxide.

[0019] Especially the content rate of the ruthenium in a catalyst particle is not limited. In order to fully achieve the original catalyst function to ionize hydrogen, it is desirable to make the atomic ratio (Ru/Pt) of a ruthenium to platinum or less into three. It is desirable to make Ru/Pt or more into one from a viewpoint of fully controlling poisoning of platinum, on the other hand. in addition, the manufacture approach explained later -- setting -- the above -- it is desirable for the catalyst particle containing the platinum-ruthenium alloy particle which is a desirable mode, and a ruthenium particle to make Ru/Pt larger than 1, that is, to make it  $Ru > Pt$  from a viewpoint that it can manufacture easily. It is more suitable if Ru/Pt is made or more into 1.5.

[0020] Especially as for a catalyst particle, the particle diameter is not limited. It is desirable to enlarge surface area which contributes to a reaction and to set mean particle diameter of a catalyst particle to 10nm or less from a viewpoint of raising catalytic activity. It is more suitable if 5nm or less. In addition, when consisting a catalyst particle of a platinum alloy particle and a ruthenium particle, it is desirable for the mean particle diameter of the particle of each to be 5nm or less. Especially the method of asking for the mean particle diameter of a catalyst particle is not limited, and can be searched for in the analysis according [ for example, ] to powder X-ray diffractometry, and can also be searched for using a transmission electron microscope (TEM). For example, a powder-like fuel electrode catalyst is analyzed by powder X diffraction lied belt analyzer RIETAN-

2000, and it asks for the half-value width  $B_{hkl}$  (radian) of a predetermined crystal-face (hkl) diffraction line from the obtained analysis result. And the average  $D_{hkl}$  (nm) of the diameter of microcrystal of a direction perpendicular to the crystal face (hkl) of a catalyst particle is computed by formula:  $D_{hkl} = K \lambda / B_{hkl} \cos \theta_{hkl}$  of SHIERA. In addition, a constant K is [ the wavelength (nm) of an X-ray and  $\theta_{hkl}$  angle of diffractions (degree) ]. In addition, in this specification, the value calculated from the analysis by the above-mentioned powder X-ray diffractometry shall be adopted as mean particle diameter, and the average  $D_{111}$  (nm) of the diameter of microcrystal of a direction perpendicular to a field (111) about a cubic platinum alloy particle -- moreover, about the hexagonal ruthenium particle, the average  $D_{002}$  (nm) of the diameter of microcrystal of a direction perpendicular to a field (002) is adopted as mean particle diameter, respectively.

[0021] A fuel electrode catalyst consists of the above-mentioned catalyst particle and conductive support which supports it, and especially the content rate of the platinum in the catalyst particle in the whole catalyst is not limited. As for the content rate of platinum, it is desirable to consider as less than [ more than 10wt%60wt% ] at the time of making fuel electrode catalyst all weight into 100wt(s)%. It is because the function as flume cariosity intermediation which ionizes hydrogen as the content rate of the platinum in the whole catalyst is less than [ 10wt% ] cannot fully be achieved but electrode reaction stops being able to go on easily, and is because the surface area which platinum condenses and functions as a catalyst will decrease if 60wt% is exceeded. Moreover, generally, in case the catalyst bed in an electrode is formed, the amount of platinum contained in per the unit area becomes criteria. That is, the thickness of a catalyst bed will be decided according to the amount of platinum contained in a catalyst. Therefore, it is desirable to make the content rate of platinum more than 20wt% from a viewpoint which makes suitable thickness of the catalyst bed formed especially in consideration of diffusion of hydrogen.

[0022] Since especially conductive support is not limited and conductivity says that it is good and cheap, carbon materials, such as carbon black, a graphite, and a carbon fiber, should just be used for it. Moreover, the powdered thing of conductive support is desirable from the reason the surface area per unit weight is large. In this case, as for the particle of conductive support, it is desirable for that particle diameter to be 0.02 micrometers or more 0.1 micrometers or less.

[0023] Especially the manufacture approach of a fuel electrode catalyst is not limited. What is necessary is just to choose the best approach suitably according to the gestalt of the catalyst particle mentioned above. For example, a catalyst particle can be manufactured simple by the following approaches, when a platinum-ruthenium alloy particle shall be included. First, it heats, carrying out specified quantity addition of the conductive powder-like support further, and mixing [ mix the nitric-acid ruthenium nitrosyl water solution of the specified quantity, ] in a dinitro diamine platinum nitric-acid water solution. Thereby, a platinum particle and a ruthenium particle can compound the Pt-Ru/C catalyst precursor respectively supported by conductive support. In addition, what is necessary is just to adjust suitably the concentration of a nitric-acid ruthenium nitrosyl water solution etc. in consideration of the atomic ratio of platinum and a ruthenium, in order to make the content rate of the ruthenium in a catalyst particle into the target rate. What is necessary is just to adjust suitably the concentration of a dinitro diamine platinum nitric-acid water solution and the addition of conductive support containing platinum, in order similarly to make the content rate of the platinum in the fuel electrode catalyst acquired into the target rate. And it heat-treats to the obtained Pt-Ru/C catalyst precursor. What is necessary is just to hold a Pt-Ru/C catalyst precursor at the temperature of about 350-600 degrees C in a hydrogen ambient atmosphere for about 1 to 5 hours that what is necessary is just to perform heat treatment by the approach used for the usual alloying. By performing such heat treatment, the platinum and the ruthenium which were supported by conductive support are alloyed.

[0024] In addition, according to the experiment of this invention person, when there are many contents of a ruthenium, even if it heat-treats a Pt-Ru/C catalyst precursor, it is checked that all rutheniums do not dissolve to platinum. When the atomic ratio of a ruthenium to platinum is set to  $Ru/Pt > 1$  according to the next example, specifically, existence of the ruthenium particle which exists independently, without dissolving to platinum is checked. In this case, it is thought that a platinum alloy particle and a ruthenium particle will be in the condition of having been supported by conductive support, respectively. Therefore, what is necessary is just to adjust the concentration of a nitric-acid ruthenium nitrosyl water solution etc. so that the atomic ratio of a ruthenium to platinum may become large in the above-mentioned manufacture approach about a catalyst particle, when a platinum alloy particle and a ruthenium particle shall be included.

[0025] <The generation-of-electrical-energy approach using a polymer electrolyte fuel cell> The generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell of this invention is the generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell of the above-mentioned configuration equipped with a fuel electrode, an oxygen pole, and the polyelectrolyte film, and is the generation-of-electrical-energy approach characterized by to supply the gas by which the catalyst particle which contains platinum and a ruthenium as a fuel electrode catalyst contains oxygen as fuel gas using what was supported by conductive

support. By the generation-of-electrical-energy approach of this invention, an electrode-electrolyte zygote is produced using the fuel electrode catalyst mentioned above as a catalyst of a fuel electrode, and the gas which contains the oxygen mentioned above as fuel gas is supplied. Production of an electrode-electrolyte zygote, the supply approach of fuel gas, etc. should just follow the approach mentioned above. In order to supply the fuel gas containing oxygen, using what contained the ruthenium which has the carbon monoxide oxidation other than platinum as a fuel electrode catalyst, degradation of a catalyst is controlled that a carbon monoxide cannot stick to platinum easily. Therefore, according to the generation-of-electrical-energy approach of this invention, there is little catalyst de-activation of a fuel electrode, and the voltage drop at the time of cell actuation becomes small.

[0026] Permission of an operation gestalt besides < Although the operation gestalt of the generation-of-electrical-energy approach of the fuel electrode catalyst and polymer electrolyte fuel cell which are used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention and it was explained above It cannot pass over the operation gestalt mentioned above in 1 operation gestalt, but the generation-of-electrical-energy approach of the fuel electrode catalyst and polymer electrolyte fuel cell which are used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention and it can be enforced with the various gestalten which performed various modification and amelioration based on the knowledge of these contractors including the above-mentioned operation gestalt.

[0027] [Example] Based on the gestalt of the above-mentioned implementation, six kinds of fuel electrode catalysts were manufactured. And the polymer electrolyte fuel cell cel was constituted using each manufactured fuel electrode catalyst, and the electrical-potential-difference value at the time of supplying and generating the fuel gas containing a carbon monoxide was measured. And the carbon monoxide poisoning resistance of a cell was evaluated by comparing with the electrical-potential-difference value at the time of supplying and generating the fuel gas which does not contain a carbon monoxide. Hereafter, manufacture of a fuel electrode catalyst, production of a polymer electrolyte fuel cell cel, and evaluation of the carbon monoxide poisoning resistance of a cell are explained.

[0028] <Manufacture of a fuel electrode catalyst> The amount of rutheniums contained was changed and six kinds of fuel electrode catalysts were manufactured. Specifically, the fuel electrode catalyst was manufactured for the atomic ratio of platinum and a ruthenium as Ru/Pt=0 (with no Ru), 0.5, and 1, 1.5, 2 and 3. First, the dinitro diamine platinum nitric-acid solution (Pt:50 g/L) was diluted with pure water, and Pt drug solution (Pt:4 g/L) was prepared. Subsequently, if needed, the nitric-acid ruthenium nitrosyl water solution (Ru:1.5wt%) was added so that the atomic ratio of Pt and Ru might serve as the above-mentioned value, 3g of carbon black was added further, and it considered as mixed liquor at 187mL(s) of this Pt drug solution. Heated and evaporated, this mixed liquor was made to harden by drying by the rotary evaporator under reduced pressure, and the Pt/C catalyst precursor with which only the platinum particle was supported by carbon black, and five kinds of Pt-Ru/C catalyst precursors with which the platinum particle and the ruthenium particle were supported by carbon black were obtained. After grinding each obtained catalyst precursor and carrying out a temperature up to 300 degrees C in nitrogen gas, it changed to hydrogen gas and heat-treated by holding at 600 degrees C by the hydrogen ambient atmosphere after that for 4 hours. The Pt/C catalyst with which the catalyst particle which consists of a platinum particle was supported by carbon black by heat treatment, and the Pt-Ru/C catalyst with which the catalyst particle containing a platinum-ruthenium alloy particle was supported by carbon black were acquired. In addition, the content rate of the platinum in each fuel electrode catalyst was made into 20wt(s)%. Thus, the Pt/C catalyst was made into the fuel electrode catalyst of #2-#6 among the acquired fuel electrode catalysts at order with few amounts of rutheniums contained in the fuel electrode catalyst of #1, and each other Pt-Ru/C catalyst.

[0029] The Pt/C catalyst and Pt-Ru/C catalyst which were acquired were analyzed by powder X-ray diffractometry, and it asked for the lattice constant and mean particle diameter of a catalyst particle in each catalyst. The result is shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

No.	Ru/Pt	構成	格子定数 (nm)	平均粒子径 (nm)
# 1	0	Pt	0.381	2.4
# 2	0.5	Pt-Ru合金	0.385	3.8
# 3	1	Pt-Ru合金	0.389	5.6
# 4	1.5	Pt-Ru合金+Ru	0.388	5.2
# 5	2	Pt-Ru合金+Ru	0.390	4.2
# 6	3	Pt-Ru合金+Ru	0.389	4.8



[0031] The catalyst particle in the fuel electrode catalyst of #2 and #3 consisted of a platinum-ruthenium alloy particle, and the diffraction pattern obtained by powder X-ray diffractometry showed that the catalyst particle in the fuel electrode catalyst of #4-#6 consisted of a platinum-ruthenium alloy particle and a ruthenium particle. In addition, existence of a ruthenium particle has the amount of rutheniums and relation which are included in a catalyst particle, and when the atomic ratio (Ru/Pt) of platinum and a ruthenium exceeds 1, the ruthenium particle is checked independently. Moreover, as a result of asking for the lattice constant of each catalyst particle, as shown in Table 1, with the fuel electrode catalyst of #1-#3, the value of a lattice constant was large with the increment in the amount of rutheniums. On the other hand, with the fuel electrode catalyst of #4-#6, even if the amount of rutheniums increases, the value of a lattice constant hardly changes. It is \*\*\*\*(ed) that the ruthenium particle which will not be dissolved and alloyed from this result to platinum if the value of Ru/Pt exceeds 1 exists. Moreover, the mean particle diameter of each catalyst particle became an almost comparable value except it, although only platinum became small a little with the fuel electrode catalyst of #1 supported by conductive support.

[0032] Six kinds of polymer electrolyte fuel cell cels were produced using each fuel electrode catalyst of above-mentioned #1-#6 which <polymer electrolyte fuel cell cel produced> manufactured as a catalyst of a fuel electrode. In addition, platinum was supported by carbon black and the Pt/C catalyst whose content percentage of platinum is 60wt(s)% was used for the catalyst of an oxygen pole. First, each above-mentioned catalyst was mixed to the alcoholic dispersion liquid of Nafion 115 (a trade name, Du Pont make) which is an electrolyte, respectively, and it considered as the shape of a paste so that Pt and Ru weight per two might become 0.5mg with a fuel electrode 1cm of electrode surface products on 0.3mg and the oxygen pole. Each paste was applied and dried on the sheet front face made from Teflon (a trademark, Du Pont make) used as a base material, and the catalyst bed was formed in the Teflon sheet front face. After sticking the Nafion film (about 125 micrometers of thickness) used as this catalyst bed and electrolyte membrane by pressure with a hotpress, the Teflon sheet which is a base material was exfoliated and the catalyst bed was formed in the two-electrodes front face. And the carbon cross which applied the mixture of the Teflon and carbon black which are a \*\*\*\*\* paste was joined to the front face of the catalyst bed of each two electrodes with the hotpress as a diffusion layer, and the electrode-electrolyte zygote was produced. Thus, the produced electrode-electrolyte zygote was pinched with the separator made from carbon, and it considered as the cel. In addition, each produced polymer electrolyte fuel cell cel is made to use the number of the used fuel electrode catalyst as it is, and to express the cel of #1-#6 respectively.

[0033] The fuel gas containing a carbon monoxide was supplied using six kinds of cels in which the carbon monoxide poisoning resistance of <cell carried out evaluation,> the above-mentioned production, and the generation-of-electrical-energy trial was performed. The fuel gas which mixed air at a 1vol% (oxygen 0.2vol%) rate to the reformed gas which contains 40% of hydrogen, 35% of nitrogen, 25% of carbon dioxides, and a carbon monoxide by the concentration of 50 ppm or 100 ppm was supplied to the fuel electrode by 295 cc/min in back pressure abbreviation 0.05MPa. Air was supplied to the oxygen pole by 1 L/min in back pressure abbreviation 0.05MPa as oxidant gas. In addition, mixing of the air to reformed gas went in the exterior of a cell. That is, piping which introduces air was prepared near the feed hopper of the fuel gas of a cell, air was supplied to the passage of reformed gas by back pressure abbreviation 0.05MPa, and it considered as fuel gas. Operating temperature of a cel was made into 70 degrees C or 80 degrees C.

[0034] The electrical-potential-difference value of each cel at the time of making it discharge by current density 0.5 A/cm<sup>2</sup> was measured under the above-mentioned conditions. And the electrical-potential-difference difference with the electrical-potential-difference value measured when the same fuel gas as the above-mentioned presentation was supplied and it was made to discharge on each conditions was searched for except saying that the carbon monoxide is not contained. The electrical-potential-difference difference in each cel is shown in Table 1.

[0035]

[Table 2]

作動条件	セル温度	70℃	70℃	80℃
	CO濃度	50ppm	100ppm	100ppm
	空気混合割合	1vol%	1vol%	1vol%
電圧差 (mV)	#1	免振	免振	免振
	#2	170	免振	180
	#3	150	免振	160
	#4	20	45	30
	#5	10	20	15
	#6	25	35	30

[0036] As shown in Table 2, in the cel of #1 using the fuel electrode catalyst which consisted of only platinum particles, a catalyst particle was not able to be concerned with cel temperature and was not able to carry out discharge by which it was stabilized that as held the fixed electrical potential difference to time amount. (Table 2 shows "an oscillation".) On the other hand, in the cel of #2-#6, although the value of an electrical-potential-difference difference changed with differences in cel temperature or the concentration of a carbon monoxide, it became possible to carry out stable discharge. This shows that degradation of a fuel electrode catalyst is controlled. In the cel of #4-#6 using the fuel electrode catalyst which a catalyst particle becomes from a platinum-ruthenium alloy particle and a ruthenium particle especially, it turns out that it is based neither on cel temperature nor the concentration of a carbon monoxide, but an electrical-potential-difference difference is set to 50mV or less, carbon monoxide poisoning resistance is very high, and cell performance degradation is small. Thus, even if it was the case that cell operating temperature was low, carbon monoxide poisoning resistance was high, and it has checked that cell performance degradation could realize a small polymer electrolyte fuel cell because the catalyst particle containing platinum and a ruthenium supplies the fuel gas which mixed air at a small rate of 1vol% (oxygen 0.2vol%), using the catalyst of this invention supported by conductive support as a catalyst of a fuel electrode.

[0037] Moreover, using the cel of #2, and the cel of #5 respectively, current density and the mixed rate of the air in fuel gas were changed, and the generation-of-electrical-energy trial was performed. This generation-of-electrical-energy trial set carbon monoxide concentration to 100 ppm, and performed cel temperature as 40 degrees C. And the electrical-potential-difference value at the time of making it discharge at various current density and a mixed rate of air was measured, and it investigated whether an electrical-potential-difference difference with the electrical-potential-difference value at the time of making the fuel gas which does not contain a carbon monoxide supply and generate was 50mV or less. The result of the above-mentioned generation-of-electrical-energy trial performed to drawing 1 at various current density and air mixing rates is shown. It is shown among drawing 1 that, as for x mark, the above-mentioned electrical-potential-difference difference was not able to discharge that, as for O mark, the above-mentioned electrical-potential-difference difference was able to discharge by 50mV or less by 50mV or less.

[0038] When the mixed rate of air supplied the fuel gas which does not contain 0vol%, i.e., oxygen, from drawing 1, with two or more 0.1 A/cm current density, as for both the cels of #2 and #5, sag was not able to discharge within the limits of 50mV or less. Since oxygen does not exist in fuel gas, this is considered because poisoning of the platinum in a fuel electrode catalyst was not fully controlled. Moreover, in the cel of #5 using the fuel electrode catalyst which a catalyst particle becomes from a platinum-ruthenium alloy particle and a ruthenium particle, when the mixed rate of air was enlarged, discharge with big current density was attained. # In the cel of 5, when the mixed rate of air was made into 1vol% (oxygen 0.2vol%), even if it was the case where it discharged with 0.5 A/cm<sup>2</sup> and big current density, sag was 50mV or less. Even if the concentration of oxygen was 0.2vol (s)% and a small case by using the fuel electrode catalyst which a catalyst particle becomes from a platinum-ruthenium alloy particle and a ruthenium particle from the above result, catalyst poisoning was controlled enough and it has checked that a cell could be operated with big current density.

[0039]

[Effect of the Invention] Even if the fuel gas whose carbon monoxide concentration is about 100 ppm by using that with which the catalyst particle which the fuel gas containing the oxygen other than the hydrogen used as a fuel is supplied to a fuel electrode, and contains platinum and a ruthenium as a fuel electrode catalyst was supported by conductive support is used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention, poisoning of the catalyst is hard to be carried out, consequently it turns into a polymer electrolyte fuel cell with small cell performance degradation. And the fuel electrode catalyst of this invention turns into a catalyst which can realize the polymer electrolyte fuel cell of such this invention. Moreover, according to the generation-of-electrical-energy approach using the polymer electrolyte fuel cell of this invention, since degradation of the catalyst of a fuel electrode is controlled, even if it is the case where the carbon monoxide is contained in fuel gas, the fall of the electrical potential difference at the time of cell actuation can be controlled.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] # The result of the generation-of-electrical-energy trial performed at various current density and air mixing rates to the cel of 2 and #5 is shown.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-187851

(P2003-187851A)

(43) 公開日 平成15年7月4日 (2003.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)		
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	8/06	Z	5 H 0 1 8
	4/92		4/92		5 H 0 2 6
	8/10		8/10		5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-389275(P2001-389275)

(22) 出願日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 畑中 達也

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 村田 元

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池、その燃料極触媒および固体高分子型燃料電池を用いた発電方法

(57) 【要約】

【課題】 一酸化炭素を含む燃料ガスが燃料極に供給された場合でも、燃料極の触媒が一酸化炭素に被毒され難く、電池性能の低下が小さい固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子型燃料電池を、燃料となる水素を含む燃料ガスが供給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備えて構成し、前記燃料ガスとして酸素を含むガスが供給され、前記燃料極触媒を白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料となる水素を含む燃料ガスが供給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、

酸化剤ガスが供給される酸素極と、

該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池であって、

前記燃料ガスとして酸素を含むガスが供給され、

前記燃料極触媒は、白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものであることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 前記燃料ガスとして、炭素を含む原料を改質して得られた改質ガスに酸素が混合されたものが供給される請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 前記燃料ガスとして、酸素濃度が 1 v o 1 % 以下のガスが供給される請求項 1 または請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 4】 前記触媒粒子は、白金合金粒子とルテニウム粒子とを含むものである請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】 前記白金合金粒子は、白金-ルテニウム合金粒子である請求項 4 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】 燃料となる水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備え、前記燃料ガスとして酸素を含むガスが供給される固体高分子型燃料電池に使用され、前記燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒であって、

白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用燃料極触媒。

【請求項 7】 燃料となる水素を含む燃料ガスが供給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、

酸化剤ガスが供給される酸素極と、

該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池を用いた発電方法であって、

前記燃料極触媒として白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものを用い、

前記燃料ガスとして酸素を含むガスを供給することを特徴とする固体高分子型燃料電池を用いた発電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質として高分子膜を用いた固体高分子型燃料電池、その燃料極の触媒として用いられる燃料極触媒、および固体高分子型燃料電池を用いた発電方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガスの電気化学反応により電気を発生させる燃料電池は、発電効率が高く、排出されるガスがクリーンで環境に対する影響が極めて少ないことから、近年、発電用、低公害の自動車用電源等、種々の用途が期待されている。燃料電池は、その電解質により分類することができ、例えば、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池、固体高分子型燃料電池等が知られている。

【0003】なかでも、固体高分子型燃料電池は、80℃程度の低温で作動させることができるため、他の種類の燃料電池と比較して取扱いが比較的容易であり、また、出力密度が極めて大きいことから、その利用が期待されるものである。固体高分子型燃料電池は、通常、プロトン伝導性のある高分子膜である高分子電解質膜の両面に一对の電極を設けたセルを発電単位として、このセルを多数積層して構成される。そして、燃料として水素を含んだガスが電極（燃料極）へ供給されると、燃料極の触媒により水素がイオン化して水素イオンとなる。この時、放出された電子は外部回路を通じてもう一方の電極である酸素極へ流れ込む。一方、水素イオンは高分子電解質膜を通じて酸素極へ達し、酸素極に供給された酸化剤ガス中の酸素および外部回路からの電子と反応して水を生じる。このような電極における電気化学反応により起電力が生じるのである。

【0004】燃料極および酸素極の各電極における上記電気化学反応を進行させるための触媒には、カーボン等の導電性担体に白金等の貴金属を担持させたものが多く用いられている。また、燃料極に供給される燃料ガスには、メタンやメタノール、ガソリン等を改質して得られた水素ガスが用いられる。炭素を含むこれらの原燃料を改質した場合、主として水素や二酸化炭素等が得られるが、微量の一酸化炭素も生成する。一酸化炭素は、改質反応後のシフト反応等を最適な条件で行えば、電池の定常作動時には 10 p p m 以下という低い濃度にまで低減することが可能である。しかし、電池の出力変動に対応した改質ガス流量の変動時等には、充分な制御を行うことが難しく、100 p p m 程度の濃度の一酸化炭素の混入が避けられないのが現状である。燃料ガス中の一酸化炭素は、燃料極における上記触媒の触媒毒となるため問題となる。つまり、燃料極の触媒として用いられる白金が燃料ガス中の一酸化炭素で被毒され劣化することにより、電池性能が低下してしまうのである。この一酸化炭素による触媒被毒の問題を解決するため、燃料ガス中の一酸化炭素濃度の低減や、被毒され難い触媒の開発等、種々の試みがなされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】炭素を含む上記原燃料を改質して燃料ガスを製造する一連の製造プロセスにおいて、燃料ガス中の一酸化炭素濃度をさらに低減することは、プロセス自体が複雑になるだけでなく、ガス流量

や反応温度等の高度な制御も必要となり現実的ではない。一方、一酸化炭素に被毒され難い触媒として、例えば、白金とルテニウム、モリブデン、タングステン等を合金化した触媒粒子が導電性担体に担持されたものが提案されている。しかし、合金化したこれらの触媒であっても一酸化炭素による被毒は避けられず、その一酸化炭素被毒耐性は満足できるものではない。

【0006】本発明は、このような実状を鑑みてなされたものであり、一酸化炭素濃度が100ppm程度の燃料ガスを用いても、触媒が被毒され難く、その結果、電池性能の低下が小さい固体高分子型燃料電池を提供することを課題とする。また、そのような固体高分子型燃料電池を実現し得る燃料極触媒、および固体高分子型燃料電池を用いた発電方法であって、触媒被毒を抑制し電池性能の低下の小さい発電方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の固体高分子型燃料電池は、燃料となる水素を含む燃料ガスが供給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池であって、前記燃料ガスとして酸素を含むガスが供給され、前記燃料極触媒は、白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものであることを特徴とする。

【0008】すなわち、本発明の固体高分子型燃料電池は、水素の他に酸素を含む燃料ガスが燃料極に供給され、かつ燃料極触媒として白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものを用いたものである。燃料極触媒を構成する触媒粒子中の白金は、水素をイオン化するという本来の触媒としての役割を果たす。一方、触媒粒子中のルテニウムは、上記白金表面に吸着した一酸化炭素を酸化し、無害な二酸化炭素として取り除く、いわゆる一酸化炭素酸化触媒としての役割を果たす。つまり、触媒粒子にルテニウムが含まれているため、一酸化炭素を含んだ燃料ガスが供給された場合であっても、白金へ吸着した一酸化炭素が取り除かれ、触媒の劣化が抑制される。また、白金へ吸着した一酸化炭素は、酸素の存在によっても酸化、除去される。そして、ルテニウムによる上記一酸化炭素の酸化作用は、酸素の存在下でより活性化される。したがって、燃料極に酸素が存在すれば、白金の被毒がより抑制されることになる。本発明の固体高分子型燃料電池では、燃料ガスとして酸素を含むガスを用いるため、その酸素を利用することにより、ルテニウムによる一酸化炭素の酸化反応が活性化し、白金表面に吸着した一酸化炭素がより効果的に除去される。つまり、燃料ガス中の酸素は、ルテニウムによる一酸化炭素の酸化をより促進させる役割を果たすものとなる。このように、本発明の固体高分子型燃料電池

は、触媒である白金が一酸化炭素に被毒され難いため、触媒の劣化が少なく、電池性能の低下の小さな固体高分子型燃料電池となる。

【0009】また、本発明の固体高分子型燃料電池用燃料極触媒は、燃料となる水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備え、前記燃料ガスとして酸素を含むガスが供給される固体高分子型燃料電池に使用され、前記燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒であって、白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されてなるものである。本発明の燃料極触媒は、上述したように、触媒粒子に一酸化炭素酸化作用を有するルテニウムを含むものであるため、一酸化炭素による白金の被毒が少ない、一酸化炭素被毒耐性の高い触媒となる。そして、燃料ガスとして水素の他に酸素を含むガスが供給される固体高分子型燃料電池の燃料極の触媒として使用することにより、供給される酸素が上記ルテニウムによる一酸化炭素の酸化反応に有効に利用され、白金の被毒がより抑制される。このように、本発明の燃料極触媒は、一酸化炭素による触媒劣化が少なく結果的に電池性能の低下の小さい電池を実現することができる。

【0010】さらに、本発明の固体高分子型燃料電池を用いた発電方法は、燃料となる水素を含む燃料ガスが供給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備えた固体高分子型燃料電池を用いた発電方法であって、前記燃料極触媒として白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものを用い、前記燃料ガスとして酸素を含むガスを供給することとを特徴とする。つまり、燃料極触媒として、一酸化炭素酸化作用を有するルテニウムを含んだものを用いることにより、一酸化炭素を含んだ燃料ガスを供給した場合であっても水素イオン化触媒である白金は被毒され難い。よって、本発明の発電方法は、燃料極の触媒活性が劣化し難く、電池作動時における電圧降下の小さい発電方法となる。さらに、本発明の発電方法は、燃料ガスとして水素に加え酸素を含むガスを燃料極に供給するため、酸素をルテニウムによる上記一酸化炭素の酸化反応に有効に用いることができ、より燃料極触媒の劣化を抑制できる発電方法となる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の固体高分子型燃料電池、それに用いる燃料極触媒および固体高分子型燃料電池の発電方法の実施形態について、それぞれ説明する。なお、本発明の燃料極触媒については、固体高分子型燃料電池の構成を説明する中で併せて説明する。

【0012】〈固体高分子型燃料電池〉本発明の固体高分子型燃料電池は、燃料となる水素を含む燃料ガスが供

給され、該燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有する燃料極と、酸化剤ガスが供給される酸素極と、該燃料極と酸素極との間に挟装された高分子電解質膜とを備える。つまり、本発明の固体高分子型燃料電池は、燃料極および酸素極と高分子電解質膜とを備えるという点では、一般に知られている固体高分子型燃料電池の構成に従うものである。通常、固体高分子型燃料電池は、電解質膜の両表面に燃料極および酸素極を接合させた電極-電解質接合体をセパレータで挟んだセルを発電単位とし、そのセルを多数積層して構成される。本実施形態の固体高分子型燃料電池も、その一般的な構成に従えばよい。また、電極-電解質接合体の作製方法も、特に限定されるものではなく、既に公知の方法で作製すればよい。例えば、燃料極および酸素極を、それぞれの触媒と電解質とからなる触媒層と、ガスが拡散可能な多孔質材料からなる拡散層との2層から構成することができる。この場合、触媒層は以下のように形成すればよい。まず、各電極の触媒をそれぞれ電解質である高分子を含む液に分散し、その分散液を基材の表面に塗布、乾燥して基材表面に触媒層を形成する。次いで、基材に形成された触媒層と電解質膜とを圧着等し、その後に基材のみを剥離する。このようにして形成された各触媒層の表面に、カーボンクロス等を圧着等することで拡散層を形成し、電極-電解質接合体とすればよい。

【0013】燃料極の触媒は、供給される燃料ガス中の水素をイオン化し、水素イオンとする役割を果たすものであり、この燃料極触媒については後に詳しく述べる。また、酸素極の触媒は、供給される酸化剤ガス中の酸素を還元し、水素イオンと反応させる役割を果たすものであり、カーボン等の導電性担体に白金を担持させたものを用いればよい。電解質膜は、水素イオン導電性のある高分子膜であれば特に限定されるものではない。例えば、全フッ素系スルホン酸膜、全フッ素系ホスホン酸膜、全フッ素系カルボン酸膜や、含フッ素炭化水素系グラフト膜、全炭化水素系グラフト膜、全芳香族膜等の炭化水素系電解質膜等を用いることができる。特に、耐久性等を考慮した場合には、全フッ素系電解質膜を用いることが望ましい。なかでも、電解質膜としての性能が高いという理由から、全フッ素系スルホン酸膜を用いることが望ましい。全フッ素系スルホン酸膜の一例として、「ナフィオン」（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られる、スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとテトラフルオロエチレンとの共重合体膜が挙げられる。また、セパレータには、通常、集電性能が高く、酸化水蒸気雰囲気下でも安定な緻密なグラファイト等を用いればよい。

【0014】本発明の固体高分子型燃料電池では、燃料極に酸素を含む燃料ガスが供給される。通常、燃料ガスは、燃料となる水素を含むものであるが、本発明の固体高分子型燃料電池に供給される燃料ガスは、その水素に

加え酸素をも含むものである。燃料ガスには、炭素を含む原料を改質して得られた改質ガスが使用されることが多く、この場合には、燃料ガスとして、炭素を含む原料を改質して得られた改質ガスに酸素が混合されたものが供給される態様となる。本態様の場合、例えば、改質ガスに電池の外部において酸素を混合したものを燃料ガスとすることができる。また、原料の改質等の一連の水素の製造工程において、一酸化炭素の濃度を低減させるCO選択酸化工程で酸素を過剰に供給しておき、その未反応の酸素を含んだ改質ガスを燃料ガスとしてもよい。さらに、酸素極に供給された酸化剤ガス中の酸素が高分子電解質膜を透過した、いわゆるクロスリーク酸素と改質ガスとが混合したものを燃料ガスとしてもよい。なお、この場合は燃料極、つまり電池の内部において改質ガスと酸素とが混合する態様となる。

【0015】電池の外部において改質ガスに酸素を混合したものを燃料ガスとする場合には、例えば、電池における燃料ガスの供給口や燃料ガスの流路途中に、酸素供給装置を設けて実施することができる。酸素供給装置は、特に限定されるものではなく、例えば、空気等の酸素を含んだガスを送る酸素供給部と、供給されたガスの流路となる配管部とを含んで構成すればよい。この場合、酸素供給部から供給された酸素を含んだガスは、配管を通して燃料ガスの供給口あるいは燃料ガスの流路途中に導入され、改質ガスと混合される。そして、その混合ガスが燃料ガスとして電池に供給される。

【0016】燃料ガス中の酸素濃度は、特に限定されるものではなく、一酸化炭素の酸化反応を効果的に行うことのできる濃度を適宜選択すればよい。しかし、酸素濃度が高い場合には、燃料ガス中の水素と反応し、相当量の水素が消費されてしまうことになる。これにより、電池の起電力を生じさせる電気化学反応に関与する水素が減少するため、発電効率が低下するおそれがある。また、多量の酸素の存在は、水素との反応による発熱等を引き起こし、電解質膜の劣化の原因ともなる。このような観点から、燃料ガス中の酸素濃度は1vol%以下とすることが望ましい。0.2vol%以下とするとより好適である。

【0017】本発明の固体高分子型燃料電池における燃料極は、燃料ガス中の水素をイオン化する燃料極触媒を有し、その燃料極触媒は、白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものである。以下、この燃料極触媒について説明するが、以下の実施形態は、本発明の燃料極触媒の実施形態ともなる。燃料極触媒を構成する触媒粒子は、白金とルテニウムとを含むものであれば、その形態は特に限定されるものではない。例えば、白金粒子とルテニウム粒子またはルテニウム化合物粒子とからなる態様や、白金とルテニウムとを合金化した白金-ルテニウム合金粒子からなる態様を採用することができる。また、白金とそれより卑な金属との合金お

よび金属ルテニウムを含む粒子からなる態様や、白金とそれより卑な金属とを合金化した白金合金粒子とルテニウム粒子とからなる態様を採用することができる。なかでも、一酸化炭素を酸化する作用が高く、より効果的に白金の被毒を抑制できるという観点から、触媒粒子を、白金合金粒子とルテニウム粒子とを含む態様とすることが望ましい。この場合、触媒粒子を構成するルテニウム粒子は、電池作動時に金属単体となっていればよく、例えば電池作製時において、ルテニウムが酸化物や水酸化物等の化合物の状態であっても構わない。これらのルテニウム化合物は、電池作動時において燃料ガス中の水素により金属単体となると考えられる。

【0018】また、上記態様において、白金と合金化する卑な金属は特に限定されるものではなく、例えば、Ru、Fe、Mn、Co、Ni、Crから選ばれる少なくとも1種以上を用いればよい。特に、一酸化炭素を酸化する作用が高いことからルテニウム(Ru)と合金化する態様が好適である。この場合、例えば、上記望ましい態様における触媒粒子は、白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とを含むものとなる。なお、白金合金における白金以外の他の金属の含有割合は、特に限定されるものではないが、白金と他の金属の原子数の合計を100%とした場合の10%以上であることが望ましい。他の金属の割合が10%未満であると、合金化による一酸化炭素被毒耐性向上等の効果が少ないからである。特に、合金化による上記効果を考慮した場合には、30%以上であることが望ましい。一方、白金合金における他の金属の含有割合が50%を超えると、白金に固溶しない金属量が増えることとなる。後に詳しく説明するが、固溶しない他の金属は金属単体または金属酸化物等の状態で触媒粒子に含まれることとなる。

【0019】触媒粒子におけるルテニウムの含有割合は、特に限定されるものではない。水素をイオン化するという本来の触媒機能を十分に果たすため、白金に対するルテニウムの原子比(Ru/Pt)を3以下とすることが望ましい。一方、白金の被毒を十分に抑制するという観点から、Ru/Ptを1以上とすることが望ましい。なお、後に説明する製造方法において、上記望ましい態様である白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とを含む触媒粒子が容易に製造できるという観点から、Ru/Ptを1より大きくする、つまりRu>Ptとすることが望ましい。Ru/Ptを1.5以上とするとより好適である。

【0020】触媒粒子は、その粒子径が特に限定されるものではない。反応に寄与する表面積を大きくし、触媒活性を高めるという観点から、触媒粒子の平均粒子径を10nm以下とすることが望ましい。5nm以下とするとより好適である。なお、触媒粒子を、白金合金粒子とルテニウム粒子とからなるものとした場合には、その各々の粒子の平均粒子径が5nm以下であることが望まし

い。触媒粒子の平均粒子径を求める方法は、特に限定されるものではなく、例えば、粉末X線回折法による解析により求めることができ、また、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して求めることもできる。例えば、粉末状の燃料極触媒を粉末X線回折リートベルト解析プログラムRIETAN-2000により解析し、得られた解析結果から所定の結晶面(hkl)回折線の半値幅 $B_{hkl}$ (ラジアン)を求める。そして、シェラーの式： $D_{hkl} = K\lambda / B_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ により、触媒粒子の(hkl)結晶面に垂直な方向の結晶子径の平均値 $D_{hkl}$ (nm)を算出する。なお、定数Kは0.89、 $\lambda$ はX線の波長(nm)、 $\theta_{hkl}$ は回折角(°)である。なお、本明細書においては、上記粉末X線回折法による解析から求めた値を平均粒子径として採用するものとする。そして、例えば、立方晶の白金合金粒子については(111)面に垂直な方向の結晶子径の平均値 $D_{111}$ (nm)を、また、六方晶のルテニウム粒子については(002)面に垂直な方向の結晶子径の平均値 $D_{002}$ (nm)をそれぞれ平均粒子径として採用している。

【0021】燃料極触媒は、上記触媒粒子とそれを担持する導電性担体とからなり、触媒全体における触媒粒子中の白金の含有割合は特に限定されるものではない。白金の含有割合は、燃料極触媒全重量を100wt%とした場合の10wt%以上60wt%以下とすることが望ましい。触媒全体における白金の含有割合が10wt%未満であると、水素をイオン化するという触媒としての機能を十分に果たすことができず、電極反応が進行しにくくなるからであり、60wt%を超えると、白金が凝集してしまい触媒として機能する表面積が減少するからである。また一般に、電極における触媒層を形成する際には、その単位面積あたりに含まれる白金量が基準になる。つまり、触媒に含まれる白金量に応じて触媒層の厚さが決まることになる。したがって、特に水素の拡散を考慮し形成される触媒層の厚さを適当なものとする観点から、白金の含有割合を20wt%以上とすることが望ましい。

【0022】導電性担体は、特に限定されるものではなく、例えば、導電性が良好で安価であるという理由から、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料を用いればよい。また、導電性担体は、単位重量当たりの表面積が大きいという理由から粉末状であることが望ましい。この場合、導電性担体の粒子は、その粒子径が0.02μm以上0.1μm以下であることが望ましい。

【0023】燃料極触媒の製造方法は、特に限定されるものではない。上述した触媒粒子の形態に応じて適宜最良の方法を選択すればよい。例えば、触媒粒子を、白金-ルテニウム合金粒子を含むものとする場合には、以下の方法により簡便に製造することができる。まず、ジニ



ムニトロシル水溶液を混合し、さらに粉末状の導電性担体を所定量添加して混合しながら加熱する。これにより、白金粒子およびルテニウム粒子が各々導電性担体に担持されたPt-Ru/C触媒前駆体を合成することができる。なお、触媒粒子におけるルテニウムの含有割合を目的の割合とするには、白金とルテニウムとの原子比を考慮して、硝酸ルテニウムニトロシル水溶液の濃度等を適宜調整すればよい。同様に、得られる燃料極触媒における白金の含有割合を目的の割合とするには、白金を含むジニトロジアミン白金硝酸水溶液の濃度や導電性担体の添加量を適宜調整すればよい。そして、得られたPt-Ru/C触媒前駆体に熱処理を施す。熱処理は、通常の合金化に用いられる方法で行えばよく、例えば、Pt-Ru/C触媒前駆体を、水素雰囲気中で、350～600℃程度の温度で1～5時間程度保持すればよい。このような熱処理を施すことにより、導電性担体に担持された白金およびルテニウムは合金化する。

【0024】なお、本発明者の実験によると、ルテニウムの含有量が多い場合には、Pt-Ru/C触媒前駆体を熱処理しても、全てのルテニウムが白金に固溶するわけではないことが確認されている。具体的には、後の実施例によると、白金に対するルテニウムの原子比がRu/Pt>1となる場合に、白金に固溶せずに単独に存在するルテニウム粒子の存在が確認されている。この場合には、白金合金粒子とルテニウム粒子とがそれぞれ導電性担体に担持された状態となると考えられる。したがって、触媒粒子を白金合金粒子とルテニウム粒子とを含むものとする場合には、上記製造方法において、白金に対するルテニウムの原子比が大きくなるように、硝酸ルテニウムニトロシル水溶液の濃度等を調整すればよい。

【0025】〈固体高分子型燃料電池を用いた発電方法〉本発明の固体高分子型燃料電池を用いた発電方法は、燃料極と酸素極と高分子電解質膜とを備えた上記構成の固体高分子型燃料電池を用いた発電方法であって、燃料極触媒として白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものを用い、燃料ガスとして酸素を含むガスを供給することを特徴とする発電方法である。本発明の発電方法では、上述した燃料極触媒を燃料極の触媒として用いて電極-電解質接合体を作製し、燃料ガスとして、上述した酸素を含むガスを供給する。電極-電解質接合体の作製や、燃料ガスの供給方法等は、上述した方法に従えばよい。燃料極触媒として、白金の他に一酸化炭素酸化作用を有するルテニウムを含んだものを用い、また、酸素を含む燃料ガスを供給するため、一酸化炭素が白金へ吸着し難く触媒の劣化は抑制される。よって、本発明の発電方法によれば、燃料極の触媒劣化が少なく、電池作動時における電圧降下が小さくなる。

【0026】〈他の実施形態の許容〉以上、本発明の固体高分子型燃料電池、それに用いる燃料極触媒および固

体高分子型燃料電池の発電方法の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明の固体高分子型燃料電池、それに用いる燃料極触媒および固体高分子型燃料電池の発電方法は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

#### 【0027】

【実施例】上記実施の形態に基づいて、6種類の燃料極触媒を製造した。そして、製造した各燃料極触媒を使用して固体高分子型燃料電池セルを構成し、一酸化炭素を含む燃料ガスを供給して発電した際の電圧値を測定した。そして、一酸化炭素を含まない燃料ガスを供給して発電した際の電圧値と比較することにより、電池の一酸化炭素被毒耐性を評価した。以下、燃料極触媒の製造、固体高分子型燃料電池セルの作製、および電池の一酸化炭素被毒耐性の評価について説明する。

#### 【0028】〈燃料極触媒の製造〉含まれるルテニウム

量を変えて6種類の燃料極触媒を製造した。具体的には、白金とルテニウムとの原子比をRu/Pt=0 (Ruなし)、0.5、1、1.5、2、3として燃料極触媒を製造した。まず、ジニトロジアミン白金硝酸溶液(Pt:50g/L)を純水で希釈してPt薬液(Pt:4g/L)を調製した。次いで、このPt薬液の187mLに、必要に応じて、PtとRuとの原子比が上記値となるように硝酸ルテニウムニトロシル水溶液(Ru:1.5wt%)を加え、さらにカーボンブラックを3g加えて混合液とした。この混合液を減圧下でロータリーエバポレータにより加熱、蒸発、乾固させ、白金粒子のみがカーボンブラックに担持されたPt/C触媒前駆体、および白金粒子とルテニウム粒子とがカーボンブラックに担持された5種類のPt-Ru/C触媒前駆体を得た。得られた各触媒前駆体を粉砕し、窒素ガス中で300℃まで昇温した後、水素ガスに切り替え、その後、水素雰囲気中で600℃で4時間保持することにより熱処理を行った。熱処理により、白金粒子からなる触媒粒子がカーボンブラックに担持されたPt/C触媒、および白金-ルテニウム合金粒子を含む触媒粒子がカーボンブラックに担持されたPt-Ru/C触媒を得た。なお、各燃料極触媒における白金の含有割合は20wt%とした。このようにして得られた燃料極触媒のうち、Pt/C触媒を#1の燃料極触媒と、それ以外の各Pt-Ru/C触媒を、含まれるルテニウム量の少ない順に#2～#6の燃料極触媒とした。

【0029】得られたPt/C触媒およびPt-Ru/C触媒を、粉末X線回折法により分析し、各触媒における触媒粒子の格子定数と平均粒子径とを求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0030】

#### 【表1】

11

12

No.	Ru/Pt	構成	格子定数 (nm)	平均粒子径 (nm)
#1	0	Pt	0.381	2.4
#2	0.5	Pt-Ru合金	0.385	3.8
#3	1	Pt-Ru合金	0.389	5.6
#4	1.5	Pt-Ru合金+Ru	0.388	5.2
#5	2	Pt-Ru合金+Ru	0.390	4.2
#6	3	Pt-Ru合金+Ru	0.389	4.8

【0031】粉末X線回折法により得られた回折パターンから、#2および#3の燃料極触媒における触媒粒子は、白金-ルテニウム合金粒子からなり、#4～#6の燃料極触媒における触媒粒子は、白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とからなることがわかった。なお、ルテニウム粒子の存在は、触媒粒子に含まれるルテニウム量と関係があり、白金とルテニウムとの原子比(Ru/Pt)が1を超える場合に、ルテニウム粒子が単独で確認されている。また、各触媒粒子の格子定数を求めた結果、表1に示すように、#1～#3の燃料極触媒では、ルテニウム量の増加に伴い格子定数の値が大きくなっていた。これに対し、#4～#6の燃料極触媒では、ルテニウム量が増加しても格子定数の値はほとんど変わらない。この結果からも、Ru/Ptの値が1を超えると、白金に固溶せず合金化していないルテニウム粒子が存在することが推認される。また、各触媒粒子の平均粒子径は、白金のみが導電性担体に担持された#1の燃料極触媒で若干小さくなったものの、それ以外はほぼ同程度の値となった。

【0032】〈固体高分子型燃料電池セルの作製〉製造した上記#1～#6の各燃料極触媒を燃料極の触媒として用い、固体高分子型燃料電池セルを6種類作製した。なお、酸素極の触媒には、白金がカーボンブラックに担持され、白金の含有割合が60wt%であるPt/C触媒を用いた。まず、電極面積1cm<sup>2</sup>あたりのPtおよびRu重量が燃料極では0.3mg、酸素極では0.5mgとなるように、上記各触媒をそれぞれ電解質であるナフィオン115(商品名、デュポン社製)のアルコール分散液に混合してペースト状とした。それぞれのペーストを、基材となるテフロン(登録商標、デュポン社製)製のシート表面に塗布、乾燥してテフロンシート表面に触媒層を形成した。この触媒層と電解質膜となるナフィオン膜(膜厚約125μm)とをホットプレスによ

り圧着した後、基材であるテフロンシートを剥離して両電極表面に触媒層を形成した。そして、撥水化ペーストであるテフロンとカーボンブラックとの混合物を塗布したカーボクロス、拡散層として両電極それぞれの触媒層の表面にホットプレスにより接合し、電極-電解質接合体を作製した。このように作製した電極-電解質接合体をカーボン製のセパレータで挟持してセルとした。なお、作製した各固体高分子型燃料電池セルは、用いた燃料極触媒の番号をそのまま使用して、各々#1～#6のセルと表すことにする。

【0033】〈電池の一酸化炭素被毒耐性の評価〉上記作製した6種類のセルを用いて、一酸化炭素を含む燃料ガスを供給して発電試験を行った。燃料極には、水素40%、窒素35%、二酸化炭素25%および一酸化炭素を50ppmもしくは100ppmの濃度で含む改質ガスに、空気を1vol% (酸素0.2vol%)の割合で混合した燃料ガスを、背圧約0.05MPaにて、295cc/minで供給した。酸素極には、酸化剤ガスとして空気を背圧約0.05MPaにて、1L/minで供給した。なお、改質ガスへの空気の混合は、電池の外部において行った。つまり、電池の燃料ガスの供給口付近に空気を導入する配管を設け、改質ガスの流路に空気を背圧約0.05MPaで供給して燃料ガスとした。セルの作動温度は70℃または80℃とした。

【0034】上記条件の下、電流密度0.5A/cm<sup>2</sup>で放電させた際の各セルの電圧値を測定した。そして、一酸化炭素が含まれていないという以外は上記組成と同様の燃料ガスを供給して、各々の条件で放電させた場合に測定された電圧値との電圧差を求めた。表1に各セルにおける電圧差を示す。

【0035】

【表2】

13				14
作動条件	セル温度	70℃	70℃	80℃
	CO濃度	50ppm	100ppm	100ppm
	空気混合割合	1vol%	1vol%	1vol%
電圧差 (mV)	#1	発振	発振	発振
	#2	170	発振	180
	#3	150	発振	160
	#4	20	45	30
	#5	10	20	15
	#6	25	35	30

【0036】表2に示すように、触媒粒子が白金粒子のみで構成された燃料極触媒を用いた#1のセルでは、セル温度に関わらず、時間に対し一定電圧を保持したままの安定した放電をすることができなかった。（表2では「発振」と示す。）これに対し、#2～#6のセルでは、セル温度や一酸化炭素の濃度の違いにより電圧差の値は異なるが、安定した放電をすることが可能となった。これは、燃料極触媒の劣化が抑制されていることを示すものである。特に、触媒粒子が白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とからなる燃料極触媒を用いた#4～#6のセルでは、セル温度や一酸化炭素の濃度によらず、電圧差が50mV以下となり、極めて一酸化炭素被毒耐性が高く、電池性能の低下が小さいことがわかる。このように、白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持された本発明の触媒を燃料極の触媒として用い、空気を1vol%（酸素0.2vol%）という小さな割合で混合させた燃料ガスを供給することで、電池作動温度が低い場合であっても一酸化炭素被毒耐性が高く、電池性能の低下が小さい固体高分子型燃料電池を実現することが確認できた。

【0037】また、#2のセルと#5のセルとをそれぞれ用い、電流密度と燃料ガスにおける空気の混合割合とを変更して発電試験を行った。本発電試験は、一酸化炭素濃度を100ppmとし、またセル温度を40℃として行った。そして、種々の電流密度および空気の混合割合で放電させた際の電圧値を測定し、一酸化炭素を含まない燃料ガスを供給して発電させた場合の電圧値との電圧差が50mV以下であるかどうかを調査した。図1に、種々の電流密度および空気混合割合で行った上記発電試験の結果を示す。図1中、○印は上記電圧差が50mV以下で放電可能であったことを、×印は上記電圧差が50mV以下で放電できなかったことを示す。

【0038】図1より、空気の混合割合が0vol%、つまり酸素を含まない燃料ガスを供給した場合には、#

2および#5のセルはともに0.1A/cm<sup>2</sup>以上の電流密度では電圧低下が50mV以下の範囲内で放電することができなかった。これは、燃料ガス中に酸素が存在しないため、燃料極触媒における白金の被毒が十分に抑制されなかったためと考えられる。また、触媒粒子が白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とからなる燃料極触媒を用いた#5のセルでは、空気の混合割合を大きくすると、大きな電流密度での放電が可能となった。#5のセルでは、空気の混合割合を1vol%（酸素0.2vol%）とした場合、0.5A/cm<sup>2</sup>と大きな電流密度で放電した場合であっても、電圧低下は50mV以下であった。以上の結果から、触媒粒子が白金-ルテニウム合金粒子とルテニウム粒子とからなる燃料極触媒を用いることにより、酸素の濃度が0.2vol%と小さい場合であっても、触媒被毒は充分抑制され、大きな電流密度で電池を作動させることができることが確認できた。

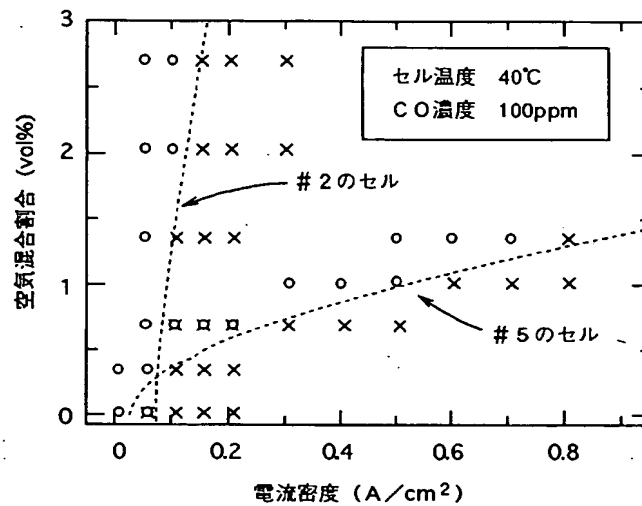
#### 【0039】

【発明の効果】本発明の固体高分子型燃料電池は、燃料となる水素の他に酸素を含む燃料ガスが燃料極に供給され、かつ燃料極触媒として白金とルテニウムとを含む触媒粒子が導電性担体に担持されたものを用いることにより、一酸化炭素濃度が100ppm程度の燃料ガスを用いても、触媒が被毒され難く、その結果、電池性能の低下が小さい固体高分子型燃料電池となる。そして、本発明の燃料極触媒は、そのような本発明の固体高分子型燃料電池を実現し得る触媒となる。また、本発明の固体高分子型燃料電池を用いた発電方法によれば、燃料極の触媒の劣化が抑制されるため、燃料ガスに一酸化炭素が含まれている場合であっても電池作動時における電圧の低下が抑制できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 #2および#5のセルに対し種々の電流密度および空気混合割合で行った発電試験の結果を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 則竹 達夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 朝岡 賢彦  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 森本 友  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 BB01 BB03 BB06  
BB08 BB11 BB12 BB17 DD06  
DD08 EE02 EE03 EE08 EE18  
HH05  
5H026 AA06 EE02 EE08 HH05  
5H027 AA06 BA01 BA16 KK31